

25.12.98

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

EJKU

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1998年11月24日

REC'D 05 MAR 1999

WIPO PCT

出 願 番 号
Application Number:

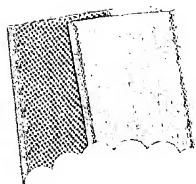
平成10年特許願第332498号

出 願 人
Applicant (s):

日立金属株式会社

PRIORITY
DOCUMENT

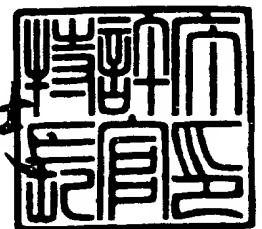
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



1999年 2月19日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3002800

【書類名】 特許願

【整理番号】 JK98055

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01F 1/10

【発明の名称】 フェライト磁石およびその製造方法

【請求項の数】 10

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県熊谷市三ヶ尻 5 2 0 0 番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

 【氏名】 緒方 安伸

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県熊谷市三ヶ尻 5 2 0 0 番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

 【氏名】 高見 崇

【発明者】

 【住所又は居所】 埼玉県熊谷市三ヶ尻 5 2 0 0 番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

 【氏名】 久保田 裕

【特許出願人】

 【識別番号】 000005083

 【氏名又は名称】 日立金属株式会社

 【代表者】 枝 徹也

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 010375

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フェライト磁石およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $(A_{1-x}R_x)O \cdot n [(Fe_{1-y}M_y)_2O_3]$ (原子比率)

(AはSrおよび／またはBa、RはLa、Ce、Nd、Prのうちの1種または2種以上、MはCoおよび／またはMn)、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、

$[x/(2.6n)] \leq y \leq [x/(1.6n)]$ 、 $5 \leq n \leq 6$ で表される基本組成を有し、実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有するフェライト磁石の製造方法において、

微粉碎工程でR元素の化合物とM元素の化合物とFe元素の化合物とを添加することを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

【請求項2】 Fe元素の化合物として Fe_3O_4 および／または Fe_2O_3 を0.1～15wt%添加する請求項1に記載のフェライト磁石の製造方法。

【請求項3】 $(A_{1-x}R_x)O \cdot n [(Fe_{1-y}M_y)_2O_3]$ (原子比率)

(AはSrおよび／またはBa、RはLa、Ce、Nd、Prのうちの1種または2種以上、MはCoおよび／またはMn)、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、

$[x/(2.6n)] \leq y \leq [x/(1.6n)]$ 、 $5 \leq n \leq 6$ で表される基本組成を有し、実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有するフェライト磁石の製造方法において、

仮焼前の混合時にR元素の化合物および／またはM元素の化合物を添加し仮焼後、粗粉碎し、続いて得られた粗粉碎粉を微粉碎する工程でR元素の化合物および／またはM元素の化合物とFe元素の化合物とを添加することにより、前記基本組成に調整することを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

【請求項4】 Fe元素の化合物として Fe_3O_4 および／または Fe_2O_3 を0.1～15wt%添加する請求項3に記載のフェライト磁石の製造方法。

【請求項5】 $(A_{1-x}R_x)O \cdot n [(Fe_{1-y-z}M_yZn_z)_2O_3]$ (原子比率)

(AはSrおよび／またはBa、RはLa、Ce、Nd、Prのうちの1種または2種以上、MはCoおよび／またはMn)、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、 $[x/(2.6n)] \leq (y+z) \leq [x/(1.6n)]$ 、 $5 \leq n \leq 6$ で表される基本組成を有し、実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有するフェライト磁石の製造方法において、

微粉碎工程でR元素の化合物とM元素の化合物とZnの化合物とFe元素の化合物とを添加することを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

【請求項6】 Fe元素の化合物として Fe_3O_4 および／または Fe_2O_3 を0.1～15wt%添加する請求項5に記載のフェライト磁石の製造方法。

【請求項7】 $(A_{1-x}R_x)O \cdot n[(Fe_{1-y-z}M_yZn_z)_2O_3]$ (原子比率)

(AはSrおよび／またはBa、RはLa、Ce、Nd、Prのうちの1種または2種以上、MはCoおよび／またはMn)、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、 $[x/(2.6n)] \leq (y+z) \leq [x/(1.6n)]$ 、 $5 \leq n \leq 6$ で表される基本組成を有し、実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有するフェライト磁石の製造方法において、

仮焼前の混合時にR元素の化合物、M元素の化合物、Znの化合物のうちの1種または2種以上を添加し仮焼後、粗粉碎し、続いて得られた粗粉碎粉を微粉碎する工程でR元素の化合物、M元素の化合物、Znの化合物のうちの1種または2種以上とFe元素の化合物とを添加することにより、前記基本組成に調整することを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

【請求項8】 Fe元素の化合物として Fe_3O_4 および／または Fe_2O_3 を0.1～15wt%添加する請求項7に記載のフェライト磁石の製造方法。

【請求項9】 後添加方式を用いて形成された、

$(A_{1-x}La_x)O \cdot n[(Fe_{1-y}Co_y)_2O_3]$ (原子比率)

(AはSrおよび／またはBa)、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、 $[x/(2.6n)] \leq y \leq [x/(1.6n)]$ 、 $5 \leq n \leq 6$ で表される基本組成を有し、実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有するフェライト磁石であって、

20℃において4100Gを越える残留磁束密度(B_r)と4000Oeを越

える保磁力 (iHc) と 92.3% を越える角形 (Hk/iHc) とを有することを特徴とするフェライト磁石。

【請求項 10】 後添加方式を用いて形成された、

$(A_{1-x}La_x)O \cdot n[(Fe_{1-y-z}Co_yZn_z)_2O_3]$ (原子比率)
(A は Sr および/または Ba)、

$0.1 \leq x \leq 0.4$ 、 $[x/(2.6n)] \leq (y+z) \leq [x/(1.6n)]$ 、

$5 \leq n \leq 6$ なる基本組成を有し、実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有するフェライト磁石であって、

20℃において 4200 G 以上の残留磁束密度 (B_r) と 3000 Oe 以上の保磁力 (iHc) と 93.5% を越える角形 (Hk/iHc) とを有することを特徴とするフェライト磁石。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は広範囲な磁石応用品分野において極めて有用であり、後添加方式を用いて形成されるとともに、従来に比べて高い残留磁束密度 (B_r) と高い角型 (Hk/iHc) または高い残留磁束密度 (B_r) と高い角型 (Hk/iHc) と高い保磁力 (iHc) とを有し、かつ実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有する高性能フェライト磁石およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

フェライト磁石は、例えばモーター、発電機等の回転機を含む種々の用途に使用されている。最近は特に自動車用回転機分野では小型・軽量化を目的とし、電気機器用回転機分野では高効率化を目的としてより高磁気特性を有するフェライト磁石が求められている。

従来 Sr フェライトあるいは Ba フェライトの高性能焼結磁石は以下のように製造されていた。すなわち、酸化鉄と Sr または Ba の炭酸塩を混合後、仮焼処理によりフェライト化反応を終了させる。仮焼されたクリンカーを粗粉碎する。粗粉碎された仮焼粉を、焼結挙動の制御を目的として SiO_2 、 $SrCO_3$ およ

び CaCO_3 、さらには保磁力 iH_c の制御を目的として Al_2O_3 あるいは Cr_2O_3 等の添加物とともに粉末の平均粒径値が $0.7 \sim 1.0 \mu\text{m}$ になるまで微粉碎する。微粉碎されたスラリーを磁場中で配向させながら湿式成形し成形体とする。成形体を焼結し、その後製品形状に加工し製品とする。

このような製造方法を前提とした場合、フェライト磁石の高性能化の方法は以下の5つに大きく分類されると考えられる。

第1の方法は微粒化である。焼結体における結晶粒の大きさが、マグネトプランバイト (M) 型 Sr フェライト磁石の臨界単磁区粒子径である約 $0.9 \mu\text{m}$ に近いほど保磁力 iH_c は最大となるため、焼結時の結晶粒成長を見込んで、微粉碎平均粒径値を例えば $0.7 \mu\text{m}$ 以下に微粒化すればよい。しかしながら本方法では、微粒化するほど湿式成形時の脱水特性が悪くなり、生産効率が落ちるという問題を有する。

第2の方法は焼結体の結晶粒の大きさをできるだけ均一にすることである。理想的には結晶粒の大きさを極力均一にしてその値を上記の臨界単磁区粒子径値 (約 $0.9 \mu\text{m}$) とすればよい。この値より大きな結晶粒も小さな結晶粒も保磁力 iH_c の低下につながるからである。この方式による具体的な高性能化の手段は微粉碎粉の粒径分布を改善することにあるが、工業的生産を前提とした場合にはボールミルやアトライターなどの既存の粉碎機を用いざるを得ず、その改善程度には自ずから限界がある。また近年、化学的沈殿法により均一な粒子径を有するフェライト微粒子を作製する試みが公表されているが、工業的大量生産に適合する方式とはいえない。

第3の方法は磁氣的異方性を左右する結晶配向度を向上させることである。本方法における具体的手段としては、表面活性剤を微粉碎スラリーに添加してスラリー中のフェライト粒子の分散性を向上したり、配向時の磁場強度を強くすること等が挙げられる。

第4の方法は焼結体の密度を向上させることである。 Sr フェライト焼結体の理論密度は 5.15 g/cm^3 である。現在市場に供されている Sr フェライト磁石の密度は概ね $4.9 \sim 5.0 \text{ g/cm}^3$ の範囲にあり、この値は対理論密度比で $95 \sim 97\%$ に相当する。高密度化すれば残留磁束密度 B_r の向上が期待され

るが、上記の密度範囲を越えてさらに高密度化するにはH I P等の特殊な高密度化手段が必要である。しかしながらこのような特殊なプロセスの導入は製造原価の増加に結びつき、廉価磁石としてのフェライト磁石の特長を失わしめる可能性がある。

第5の方法はフェライト磁石を構成する主組成物（主相）であるフェライト化合物自体の飽和磁化 σ_s あるいは結晶磁気異方性定数を向上させることである。飽和磁化 σ_s の向上は直接的に残留磁束密度 B_r の向上へ結びつく可能性を有している。また結晶磁気異方性定数の向上は保磁力の向上へ結びつく可能性を有している。

【0003】

本発明者らはフェライト磁石のさらなる高性能化を実現するために詳細な検討を行った結果、上記第5の方法により格段に優れた磁気特性を有する高性能フェライト磁石とその基本的な製造方法を確立した。すなわち $AO \cdot nFe_2O_3$ （AはSrおよび／またはBa）で表すことができる組成物に例えばLa化合物およびCo化合物を複合添加することにより、上記組成物のAイオンサイトの一部をLaにより、およびFeイオンサイトの一部をCoにより置換する方法である。

この第5の方法による高性能フェライト磁石の組成は下記式で示される。

$(A_{1-x}R_x)O \cdot n[(Fe_{1-y}M_y)_2O_3]$ （原子比率）
（AはSrおよび／またはBa、RはLa、Ce、Nd、Prのうちの1種または2種以上、MはCoおよび／またはMn）、

$$0.01 \leq x \leq 0.4 \quad (1)$$

$$[x/(2.6n)] \leq y \leq [x/(1.6n)] \quad (2)$$

$$5 \leq n \leq 6 \quad (3)$$

前記組成式で示される高性能フェライト磁石の一例として、R元素としてLaを、M元素としてCoを採用した場合について説明する。

(1)式はLaの含有量範囲を特定している。

(2)式はCoの含有量範囲を特定する条件であると同時に、SrイオンとCoイオンが2価であり、一方FeイオンとLaイオンが3価であることに基づく電

荷補償条件でもある。すなわち、電気的中性条件を満たすために、3価Feイオンを2価Coイオンで置換する時には、同時に2価Coイオンとほぼ同原子個数の3価Laイオンにより2価Srイオンを置換しなければならないことを示している。

(3)式はモル比nに対する条件である。モル比nが6を越えると $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ を主体とする異相が析出し、磁気特性が著しく低下する。一方モル比nを5より減少させると、仮焼時の反応性および焼結性は向上するもののフェライト磁石の磁性を担っているFeイオンサイトに対応する成分の相対的比率が低下するため、磁気特性の低下を招くことになる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

上記高性能フェライト磁石の製造方法において、La等のR元素の化合物原料およびCo等のM元素の化合物原料、さらにはZn化合物原料の添加時期は、2つの方式に大別される。一つは仮焼前の混合時に添加する方式（以後、前添加方式という）である。2つめは湿式微粉碎時に添加する方式（以後、後添加方式という）である。以後、得られた微粉碎スラリーを用いて磁場中成形、焼結、加工工程を経て上記高性能フェライト磁石が得られる。

フェライト磁石の量産製造上の簡便さから、後添加方式が有利である。何故ならば、後添加方式ではR元素およびM元素、さらにはZnを含まないSrおよび/またはBaフェライトの仮焼粉を用いることができる。さらに好都合なことは、微粉碎工程でR元素とM元素の含有量、さらにはZn含有量を調節することにより、微粉碎ロット単位で容易にR元素とM元素の含有量、さらにはZn含有量を変化させたもの（すなわち多様な磁気特性を有する高性能フェライト磁石）の製造が可能になるためである。

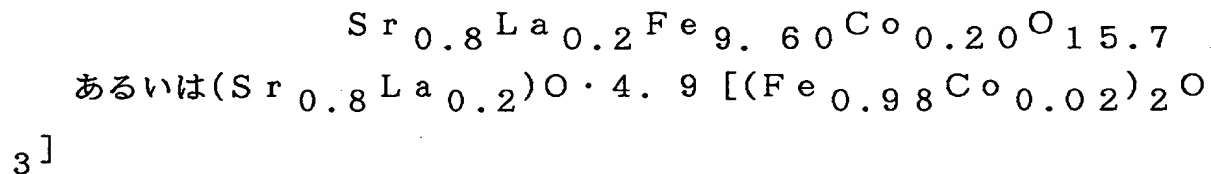
しかし、本発明者らの詳細な検討から、後添加方式によって上記高性能フェライト磁石を製造した場合、La等のR元素およびCo等のM元素、さらにはZnによる複合置換効果が十分に引き出されずに、磁気特性が低下してしまう場合が発生した。すなわち、後添加方式を採用して上記高性能フェライト磁石を製造すると、置換量（xおよびyの値）が大きくなるに従いモル比nが低下し、上記第

5の方法による高性能フェライト磁石の磁気特性が劣化することを発見した。そのメカニズムにつき以下に詳述する。

後添加方式を用いて上記高性能フェライト磁石を製造するに際し、

$\text{SrO} \cdot 5.9 \text{Fe}_2\text{O}_3$ あるいは $\text{SrFe}_{11.8}\text{O}_{18.7}$ の組成式で示されるモル比 $n = 5.9$ の仮焼粉を用いたとする。

Sr イオンサイトの約 20% を $R = \text{La}$ で置換するために、La の酸化物を微粉碎時に添加したとする。この場合、電荷補償条件により La 原子とほぼ同数の Co 原子 (Co 酸化物) を同時に添加する。それらがすべて M 相に置換されたと仮定すると、最終的に得られる焼結体の組成は以下となる。



すなわち、仮焼粉の段階で 5.9 であったモル比 n が、後添加により前記組成に複合置換された焼結体では 4.9 に低下する。モル比 n が 5 未満になると、上記の通り磁性を担っている Fe イオンサイトに対応する成分の相対的比率が低下して磁気特性が大きく低下する。

【0005】

後添加方式の採用によるモル比 n の低下分を見込んで、仮焼粉のモル比 n をあらかじめ高く設定しておくことが考えられるが、この対策は有効ではない。

仮に、 $\text{SrO} \cdot n_1 \text{Fe}_2\text{O}_3$ の組成式で示される仮焼粉を用いて、微粉碎時に La 酸化物および Co 酸化物を複合添加し、

$(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{O} \cdot n_2 [(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{O}_3]$ (原子比率)、

$$0.01 \leq x \leq 0.4, [x/(2.6n_2)] \leq y \leq [x/(1.6n_2)]$$

で示される基本組成を有する高性能フェライト磁石を製造したと仮定する。 $n_1 = 6.5$, $n_2 = 5.9$ になるように x および y の値を選択すれば、最終的に得られる前記フェライト磁石のモル比: $n_2 = 5.9$ であるので、一応上記高性能フェライト磁石として好適なモル比 n の範囲 (5~6) に入っている。しかし、この場合のフェライト磁石の磁気特性は非常に低くなる。この原因は仮焼粉の

モル比 n_1 が 6 を超えると、仮焼粉に M 相以外の異相 ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等) が生成するためである。前記異相は非磁性相であるので、湿式磁場中成形工程で得られる成形体の配向性を悪化させる。よって、仮焼粉のモル比 n_1 が 6 を超えると、後添加方式により最終的に得られるフェライト磁石のモル比 n_2 を 5~6 の範囲に調整できた場合でも、 B_r や角形 (H_k/iH_c) 等が大きく低下してしまうのである。

【0006】

したがって、本発明の課題は、後添加方式を用いて形成された、従来より高い B_r と高い角形または従来より高い B_r と高い iH_c と高い角形とを有し、実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有する高性能フェライト磁石およびその製造方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、後添加方式を採用した場合に発生するモル比 n の低下の問題を解決するために鋭意検討した結果、微粉碎時にモル比 n の低下を補う作用を有する Fe 元素の化合物を、成形工程の成形体の磁場配向性を阻害しない程度に添加することにより上記課題を解決できることを発見し、本発明をなしたものである。

【0008】

本発明は、 $(A_{1-x}R_x)O \cdot n[(Fe_{1-y}M_y)_2O_3]$ (原子比率)
(A は Sr および/または Ba、R は La、Ce、Nd、Pr のうちの 1 種または 2 種以上、M は Co および/または Mn)、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、
 $[x/(2.6n)] \leq y \leq [x/(1.6n)]$ 、 $5 \leq n \leq 6$ で表される基本組成を有し、
実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有するフェライト磁石の製造方法において、微粉碎工程で R 元素の化合物と M 元素の化合物と Fe 元素の化合物とを添加するフェライト磁石の製造方法である。

【0009】

また本発明は、 $(A_{1-x}R_x)O \cdot n[(Fe_{1-y}M_y)_2O_3]$ (原子比率)

(AはSrおよび/またはBa、RはLa、Ce、Nd、Prのうちの1種または2種以上、MはCoおよび/またはMn)、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、 $[x/(2.6n)] \leq y \leq [x/(1.6n)]$ 、 $5 \leq n \leq 6$ で表される基本組成を有し、実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有するフェライト磁石の製造方法において、仮焼前の混合時にR元素の化合物および/またはM元素の化合物を添加し仮焼後、粗粉碎し、続いて得られた粗粉碎粉を微粉碎する工程でR元素の化合物および/またはM元素の化合物とFe元素の化合物とを添加することにより、前記基本組成に調整するフェライト磁石の製造方法である。

【0010】

また本発明は、 $(A_{1-x}R_x)O \cdot n [(Fe_{1-y-z}M_yZn_z)_2O_3]$ (原子比率) (AはSrおよび/またはBa、RはLa、Ce、Nd、Prのうちの1種または2種以上、MはCoおよび/またはMn)、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、 $[x/(2.6n)] \leq (y+z) \leq [x/(1.6n)]$ 、 $5 \leq n \leq 6$ で表される基本組成を有し、実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有するフェライト磁石の製造方法において、微粉碎工程でR元素の化合物、M元素の化合物、Znの化合物およびFe元素の化合物を添加するフェライト磁石の製造方法である。

【0011】

また本発明は、 $(A_{1-x}R_x)O \cdot n [(Fe_{1-y-z}M_yZn_z)_2O_3]$ (原子比率) (AはSrおよび/またはBa、RはLa、Ce、Nd、Prのうちの1種または2種以上、MはCoおよび/またはMn)、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、 $[x/(2.6n)] \leq (y+z) \leq [x/(1.6n)]$ 、 $5 \leq n \leq 6$ で表される基本組成を有し、実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有するフェライト磁石の製造方法において、仮焼前の混合時にR元素の化合物、M元素の化合物、Znの化合物のうちの1種または2種以上を添加し仮焼後、粗粉碎し、続いて得られた粗粉碎粉を微粉碎する工程でR元素の化合物、M元素の化合物、Znの化合物のうちの1種または2種以上とFe元素の化合物とを添加することにより、前記基本組成に調整するフェライト磁石の製造方法である。

【0012】

上記本発明において、Fe元素の化合物として Fe_3O_4 および／または Fe_2O_3 を0.1～15wt%添加することにより、最終的にモル比nを5～6の範囲に向上できると同時に微粉碎スラリーの良好な磁場配向性が保持される結果、最終的に得られるフェライト磁石のBrや角形(Hk/iHc)等を高めることができる。 Fe_3O_4 および／または Fe_2O_3 の添加量が0.1wt%未満では添加効果が認められず、15wt%を超えると最終的に得られるフェライト磁石のBrや角形(Hk/iHc)等が大きく低下する。

【0013】

また本発明は、後添加方式を用いて形成された、

$(\text{A}_{1-x}\text{La}_x)\text{O} \cdot n [(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{O}_3]$ (原子比率)

(AはSrおよび／またはBa)、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、

$[x/(2.6n)] \leq y \leq [x/(1.6n)]$ 、 $5 \leq n \leq 6$ で表される基本組成を有し、実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有するフェライト磁石であって、20℃において4100Gを越える残留磁束密度(Br)と4000Oeを越える保磁力(iHc)と92.3%を越える角形(Hk/iHc)とを有するフェライト磁石である。

【0014】

また本発明は、後添加方式を用いて形成された、

$(\text{A}_{1-x}\text{La}_x)\text{O} \cdot n [(\text{Fe}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Zn}_z)_2\text{O}_3]$ (原子比率)

(AはSrおよび／またはBa)、

$0.1 \leq x \leq 0.4$ 、 $[x/(2.6n)] \leq (y+z) \leq [x/(1.6n)]$ 、

$5 \leq n \leq 6$ なる基本組成を有し、実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有するフェライト磁石であって、20℃において4200G以上の残留磁束密度(Br)と3000Oe以上の(iHc)と93.5%を越える角形(Hk/iHc)とを有するフェライト磁石である。

【0015】

上記本発明において、Hkは本発明のフェライト磁石の $4\pi I$ (磁化の強さ) - H (磁界の強さ) 曲線の第2象限の減磁曲線において $4\pi I$ が $0.95Br$ の

値になる位置のH軸の読み値であり、角形の程度を表している。このHkを前記減磁曲線の iH_c で除した値(Hk/iH_c)を角形として定義する。

【0016】

本発明において、RにはYを含む希土類元素の1種または2種以上を不可避に含むことが許容される。飽和磁化(B_r)を向上するために、Rに占めるLa、Nd、Pr、Ceのうちの1種または2種以上の合計の比率を、好ましくは50原子%以上、より好ましくは70原子%以上、特に好ましくは99原子%以上とすることがよい。理想的には不可避不純物以外は $R=La$ の場合が望ましい。

モル比nは5~6が好ましい。モル比nが5未満では B_r が大きく低下する。モル比nが6を越えるとM相以外の異相(αFe_2O_3 等)が発生して iH_c 等が大きく低下する。

x値は0.01以上、0.4以下とする。x値が0.01未満であれば本発明に関わる有意の効果が認められず、0.4を越えれば逆に磁気特性が低下する。

y値または($y+z$)値とx値の間には、電荷補償の目的を実現するために $y=x/(2.0n)$ または $(y+z)=x/(2.0n)$ の関係が成り立つ必要があるが、y値または($y+z$)値が $x/(1.6n)$ 以上、 $x/(2.6n)$ 以下であれば本発明の効果を実質的に損なうことは無い。本発明ではy値または($y+z$)値が $x/(2.0n)$ からずれた場合、 Fe^{2+} を含む場合があるが、本発明に何ら支障はない。さらに、y値または($y+z$)値が上記特定範囲からずれた場合、あるいはRとM元素の添加量が $y=x/(2.0n)$ を満足する場合やRとM元素とZnの添加量が $(y+z)=x/(2.0n)$ を満足する場合であっても、Rおよび/またはZnを含めたM元素の一部が粒界近傍に偏在する場合があるが、本発明に何ら支障はない。

【0017】

また上記本発明において、従来よりも高い B_r と高い角形とを得るために、 $0.1 \leq ((y \text{ における } Co \text{ の比率}) / (y+z)) < 0.5$ とすることがよい。

また、従来よりも高い B_r と3000Oe以上の iH_c と高い角形とを得るために、 $0.5 \leq ((y \text{ における } Co \text{ の比率}) / (y+z)) < 1$ とすることがよい。

【0018】

本発明において、R元素の化合物として、例えば La_2O_3 等の酸化物、 $\text{La}(\text{OH})_3$ （水酸化物）、 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ （炭酸塩の水和物）、 $\text{La}(\text{C}_2\text{H}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ （有機酸塩）のうちの1種または2種以上を用いることができる。また、La以外の他のR元素（Nd、Pr、Ce）の酸化物、水酸化物、炭酸塩、有機酸塩のうちの1種または2種以上を用いることもできる。さらには混合希土類（La、Nd、Pr、Ce）の酸化物、水酸化物、炭酸塩、有機酸塩のうちの1種または2種以上を用いることもできる。

また、M元素の化合物として、例えば Co_3O_4 等の酸化物、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot m_1\text{H}_2\text{O}$ （水酸化物、 m_1 は正の値）、 CoCO_3 （炭酸塩）、 $m_2\text{CoCO}_3 \cdot m_3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot m_4\text{H}_2\text{O}$ （塩基性炭酸コバルト、 m_2 、 m_3 、 m_4 は正の値）のうちの1種または2種以上を用いることができる。また、MnまたはCoとMnの酸化物、水酸化物、炭酸塩のうちの1種または2種以上を用いることも可能である。

また、Znの酸化物、水酸化物、炭酸塩の1種または2種以上を用いることができる。

【0019】

本発明において、Fe元素の化合物として、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 （ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ）以外のFeの酸化物（ FeO 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等）の1種または2種以上を用いることができる。また、Feの水酸化物として $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 等の1種または2種以上を用いることができる。

また、微粉碎工程において、Co化合物に替えて $\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ を、Mn化合物に替えて $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ を、Zn化合物に替えて $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ を、あるいはCoおよびMn化合物に替えて $(\text{Co}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ を、あるいはMnおよびZn化合物に替えて $(\text{Mn}, \text{Zn})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ を、あるいはCoおよびZn化合物に替えて $(\text{Co}, \text{Zn})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ を、あるいはCoとZnとMnとの化合物に替えて $(\text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ で示

されるスピネル型フェライト化合物を添加することにより、後添加方式によるモル比 n の低下を緩和することができる。

【0020】

本発明のフェライト磁石において、焼結現象を制御する元素として SiO_2 および CaO (CaCO_3) を所定量含有するように添加することが望ましい。

SiO_2 は焼結時の結晶粒成長を抑制する添加物であり、最終的な含有量は $0.05 \sim 0.5 \text{ wt} \%$ が好ましい。 $0.05 \text{ wt} \%$ 未満では焼結時に結晶粒成長が過度に進行し、保磁力が低下する。 $0.5 \text{ wt} \%$ を越えると結晶粒成長が過度に抑制され、結晶粒成長とともに進行する配向度の改善が不十分となり B_r が低下する。

一方、 CaO は結晶粒成長を促進する添加物であり、最終的な含有量は $0.35 \sim 0.85 \text{ wt} \%$ が適切である。 $0.85 \text{ wt} \%$ を越えると焼結時に結晶粒成長が過度に進行し、保磁力が低下する。 $0.35 \text{ wt} \%$ 未満では結晶粒成長が過度に抑制され、結晶粒成長とともに進行する配向度の改善が不十分となり B_r が低下する。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

（実施例 1）

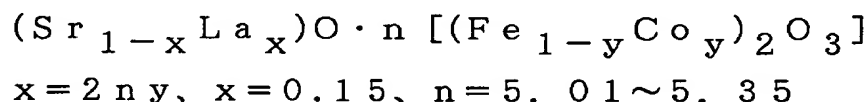
SrCO_3 、 Fe_2O_3 を $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ で示される組成式において、 $n = 5.9$ になるよう配合し、湿式にて混合した後、 1250°C で 2 時間、大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉碎粉とした。その後、アトライターにより湿式微粉碎を行い、平均粒径値が約 $0.8 \mu\text{m}$ の微粉碎粉を含むスラリーを得た。この微粉碎初期に La_2O_3 および Co_3O_4 を微粉碎に投入した粗粉碎粉に対する重量比でそれぞれ $2.5 \text{ wt} \%$ および $1.2 \text{ wt} \%$ 添加するとともに、 $2 \sim 8 \text{ wt} \%$ の Fe_3O_4 (マグネタイト) を添加した。さらに微粉碎初期に焼結助剤として、 SrCO_3 、 CaCO_3 および SiO_2 を微粉碎粉に対する重量比でそれぞれ $0.1 \text{ wt} \%$ 、 $1.0 \text{ wt} \%$ および $0.3 \text{ wt} \%$ 添

4400 G、 $iH_c = 4050 \sim 4500$ Oe、角形 (H_k / iH_c) = 94.5 ~ 96% の高保磁力型高性能フェライト磁石が得られた。

【0024】

(実施例2)

$SrCO_3$ 、 Fe_2O_3 を $SrO \cdot nFe_2O_3$ で示される組成式において、 $n = 5.6$ になるよう配合し、湿式にて混合した後、 $1250^\circ C$ で2時間、大気中で仮焼した。以降は実施例1と同様にして、後添加方式により微粉碎初期に2 ~ 8 wt% の Fe_3O_4 (マグネタイト) を添加して本発明のフェライト磁石を得た。得られた各焼結体の基本組成は概略下記組成式に対応している。



このうち $n = 5.01 \sim 5.20$ のものは参考例1のものとはほぼ同等の高い磁気特性を有しており、十分実用に供することができた。また、 n が 5.20 を越えるものは実施例1で得られた同モル比のものとはほぼ同等の高い磁気特性を有していた。

【0025】

(比較例1)

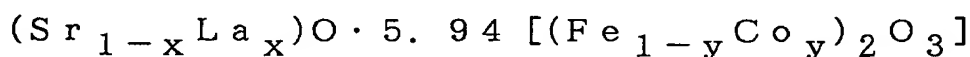
微粉碎初期に Fe_3O_4 (マグネタイト) を添加しなかった以外は実施例2と同様にしてフェライト磁石を作製した。

得られたフェライト磁石の磁気特性は角形 (H_k / iH_c) が90%未満という低い値を示した。

【0026】

(比較例2)

$SrO \cdot nFe_2O_3$ の組成式で示される仮焼前の混合時の配合モル比 n を6.3に調整後仮焼するとともに、後添加方式により微粉碎初期に6 wt% の Fe_3O_4 (マグネタイト) を添加した以外は実施例1と同様にしてフェライト磁石を作製し、磁気特性を評価した。得られたフェライト磁石の組成は概略下記組成式に対応する。



$$x = 2ny, \quad x = 0.15$$

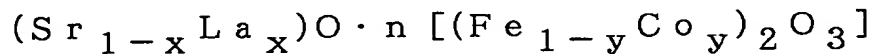
このフェライト磁石の磁気特性は図1にプロットできない低い値だった。

この比較例のフェライト磁石の仮焼粉において、フェライト化反応が十分進行しなかったためと判断される $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ の析出がかなり認められた。この $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ の析出によって最終的に得られるフェライト磁石の磁気特性が劣化することが確認された。

【0027】

(実施例3)

SrCO_3 、 Fe_2O_3 を用いて、 $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ で示される組成式において、 $n = 5.9$ になるよう配合し、湿式にて混合した後、 1250°C で2時間、大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉碎粉とした。その後、アトライターにより湿式微粉碎を行い、平均粒径値が約 $0.8\mu\text{m}$ の微粉碎粉を含むスラリーを得た。この微粉碎初期に La_2O_3 および Co_3O_4 を微粉碎に投入した粗粉碎粉に対する重量比でそれぞれ2.5wt%および1.2wt%添加するとともに、6wt%の Fe_3O_4 (マグネタイト)あるいは6.2wt%の Fe_2O_3 (ヘマタイト)を添加した。さらに微粉碎初期に、焼結助剤として、 SrCO_3 、 CaCO_3 および SiO_2 を微粉碎粉に対する重量比でそれぞれ0.3wt%、1.0wt%および0.3wt%添加した。得られた2種の微粉碎スラリーを用いて10kOeの磁場中で湿式成形を行い、成形体を得た。成形体を $1180 \sim 1230^\circ\text{C}$ の温度範囲で2時間焼結し、焼結体とした。得られた2種の焼結体は概略下記の組成を有していた。



$x = 2ny$ 、 $x = 0.15$ 、 $n = 5.53$ (6wt%の Fe_3O_4 添加の場合)

または $n = 5.45$ (6.2wt%の Fe_2O_3 添加の場合)

得られた各焼結体を約 $10 \times 10 \times 20\text{mm}$ の形状に加工し、B-Hトレーサーにより 20°C において磁気特性を評価した。結果を図2に示す。図2の縦軸はBr(kG)、横軸はiHc(kOe)である。

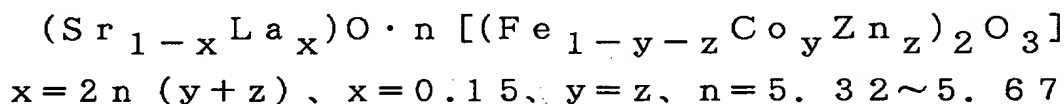
図2より6wt%の Fe_3O_4 (マグネタイト)あるいは6.2wt%の Fe_2O_3 (ヘマタイト)を添加することで、比較例1に比べて磁気特性が顕著に改善さ

れることが確認された。このように、後添加方式において Fe_3O_4 (マグネタイト)と同様に、 Fe_2O_3 (ヘマタイト)を用いるとモル比 n の低下を抑えて磁気特性を顕著に向上することができる。

【0028】

(実施例4)

SrCO_3 、 Fe_2O_3 を用いて、 $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ で示される組成式において、 $n=5.9$ になるよう配合し、湿式にて混合した後、 1250°C で2時間、大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉碎粉とした。その後、アトライターにより湿式微粉碎を行い、平均粒径値が $0.8\ \mu\text{m}$ の微粉碎粉を含むスラリーを得た。この微粉碎初期に La_2O_3 、 Co_3O_4 および ZnO を微粉碎に投入した粗粉碎粉に対する重量比でそれぞれ $2.5\ \text{wt}\%$ 、 $0.6\ \text{wt}\%$ および $0.6\ \text{wt}\%$ 添加するとともに、 $2\sim 8\ \text{wt}\%$ の Fe_3O_4 (マグネタイト)を添加した。さらにこの微粉碎初期に、焼結助剤として、 SrCO_3 、 CaCO_3 および SiO_2 を微粉碎粉に対する重量比でそれぞれ $0.1\ \text{wt}\%$ 、 $1.0\ \text{wt}\%$ および $0.3\ \text{wt}\%$ 添加した。得られた各微粉碎スラリーを用いて $10\ \text{kOe}$ の磁場中で湿式成形を行い、成形体を得た。成形体を $1180\sim 1230^\circ\text{C}$ の温度範囲で2時間焼結し、焼結体とした。得られた各焼結体の基本組成は概略下記の組成式に対応している。



各焼結体を約 $10 \times 10 \times 20\ \text{mm}$ の形状に加工し、B-Hトレーサーにより 20°C において磁気特性を評価した。結果を図3に示す。図3の縦軸は B_r (kG)、横軸は iH_c (kOe) である。

【0029】

(参考例2)

比較材として、 Fe_3O_4 を添加しない以外は実施例4と同様にしてフェライト磁石を作製し、磁気特性を評価した。 Fe_3O_4 を添加しないこの比較例の焼結体の基本組成は概略下記の組成式に対応している。



$$x = 2n(y+z), x = 0.15, y = z, n = 5.20$$

【0030】

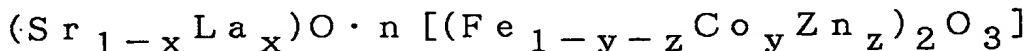
図3より、 Fe_3O_4 を2～8wt%添加した場合に、参考例2に比べて磁気特性が向上することがわかる。例えば Fe_3O_4 を6～8wt%添加した場合は参考例2に比べて、等しい iHc の値で比較して約100Gの Br 向上を、また等しい Br の値で比較して約600Oeの iHc の向上を実現した。

関連した検討から、 Fe_3O_4 の添加量を0.1～15wt%とすれば、参考例2に比べて磁気特性が改善できることが確認された。さらに、得られた各フェライト磁石の $4\pi I$ （磁化の強さ）- H （磁界の強さ）曲線の第2象限の減磁曲線から、 $4\pi I$ が0.95 Br の値になる時の H 軸の読み値（ H_k ）を iHc で除した値（ H_k/iHc ）で角形を評価した。その結果、 Fe_3O_4 の添加量を0.1～15wt%とした場合では、20℃において、 $Br = 4250 \sim 4450$ GG、 $iHc = 3000 \sim 3800$ Oe、角形（ H_k/iHc ）=94.5～97%の高 Br 型高性能フェライト磁石が得られた。

【0031】

（実施例5）

SrCO_3 、 Fe_2O_3 を $\text{SrO} \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ で示される組成式において、 $n = 5.6$ になるよう配合し、湿式にて混合した後、1250℃で2時間、大気中で仮焼した。以降は実施例4と同様にして、後添加方式により微粉碎初期に2～8wt%の Fe_3O_4 （マグネタイト）を添加して本発明のフェライト磁石を得た。得られた各焼結体の基本組成は概略下記組成式に対応している。



$$x = 2ny, x = 0.15, y = z, n = 5.00 \sim 5.34$$

このうち $n = 5.00 \sim 5.20$ のものは参考例2のものとほぼ同等の高い磁気特性を有しており、十分実用に供することができた。また、 n が5.20を超えるものは実施例4で得られた同モル比のものと同等の磁気特性を有していた。

【0032】

（比較例3）

微粉碎初期に Fe_3O_4 （マグネタイト）を添加しなかった以外は実施例5と同

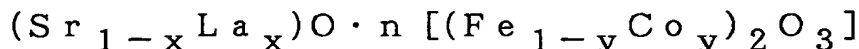
様にしてフェライト磁石を作製し、磁気特性を評価した。

得られたフェライト磁石の磁気特性は角形 ($H_k / i H_c$) が93.5%未満という低いものだった。

【0033】

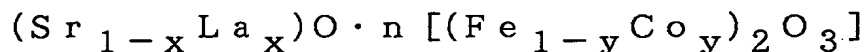
(実施例6)

$SrCO_3$ 、 Fe_2O_3 、 La_2O_3 、 Co_3O_4 を用いて、



$$x = 2ny, x = 0.075, n = 5.9$$

で示される組成になるよう配合し、湿式にて混合した後、1250℃で2時間、大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉碎粉とした。その後、アトライターにより湿式微粉碎を行い、平均粒径値が約0.8 μm の微粉碎粉を含むスラリーを得た。この微粉碎初期に La_2O_3 および Co_3O_4 を微粉碎に投入した粗粉碎粉に対する重量比でそれぞれ1.25 wt %および0.6 wt %添加するとともに、2~8 wt %の Fe_3O_4 (マグネタイト)を添加した。さらに微粉碎初期に焼結助剤として、 $SrCO_3$ 、 $CaCO_3$ および SiO_2 を微粉碎粉に対する重量比でそれぞれ0.1 wt %、1.0 wt %および0.3 wt %添加した。得られた各微粉碎スラリーを用いて10 kOeの磁場中で湿式成形を行い、成形体を得た。得られた各成形体を1180~1230℃の温度範囲で2時間焼結し、焼結体とした。得られた各焼結体の基本組成は概略下記組成式に対応している。



$$x = 2ny, x = 0.15, n = 5.61 \sim 5.78$$

各焼結体を約10 x 10 x 20 mmの形状に加工し、B-Hトレーサーにより20℃において磁気特性を評価したところ、いずれも図1のほぼ同モル比のものと略同等の高い磁気特性を有していた。

【0034】

(参考例3)

微粉碎初期に Fe_3O_4 (マグネタイト)を添加しない以外は実施例6と同様にしてフェライト磁石を作製し評価した。

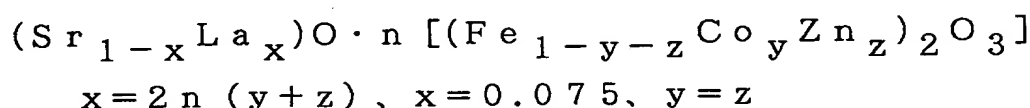
【0035】

実施例6と参考例3の比較から、 Fe_3O_4 の添加量の増加とともに磁気特性が少しずつ向上する傾向が認められた。

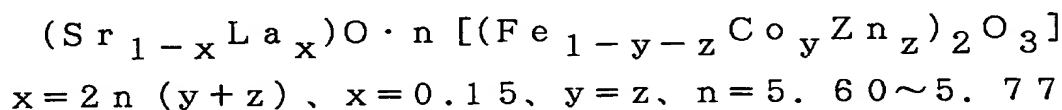
【0036】

(実施例7)

SrCO_3 、 Fe_2O_3 、 La_2O_3 、 Co_3O_4 、 ZnO を用いて、



で示される組成式において、 $n = 5.9$ になるよう配合し、湿式にて混合した後、 1250°C で2時間、大気中で仮焼した。仮焼粉をローラーミルで乾式粉碎を行い粗粉碎粉とした。その後、アトライターにより湿式微粉碎を行い、平均粒径値が $0.8\mu\text{m}$ の微粉碎粉を含むスラリーを得た。この微粉碎初期に La_2O_3 、 Co_3O_4 および ZnO を微粉碎に投入した粗粉碎粉に対する重量比でそれぞれ $1.25\text{wt}\%$ 、 $0.3\text{wt}\%$ および $0.3\text{wt}\%$ 添加するとともに、 $2\sim 8\text{wt}\%$ の Fe_3O_4 (マグネタイト)を添加した。さらにこの微粉碎初期に、焼結助剤として、 SrCO_3 、 CaCO_3 および SiO_2 を微粉碎粉に対する重量比でそれぞれ $0.1\text{wt}\%$ 、 $1.0\text{wt}\%$ および $0.3\text{wt}\%$ 添加した。得られた各微粉碎スラリーを用いて 10kOe の磁場中で湿式成形を行い、成形体を得た。成形体を $1180\sim 1230^\circ\text{C}$ の温度範囲で2時間焼結し、焼結体とした。得られた各焼結体の基本組成は概略下記の組成式に対応している。



各焼結体を約 $10 \times 10 \times 20\text{mm}$ の形状に加工し、B-Hトレーサーにより 20°C において磁気特性を評価したところ、いずれも図3の同モル比のものと略同等の高い磁気特性を有していた。

【0037】

(参考例4)

微粉碎初期に Fe_3O_4 (マグネタイト)を添加しない以外は実施例7と同様にしてフェライト磁石を作製し評価した。

【0038】

実施例7と参考例4の比較から、 Fe_3O_4 の添加量の増加とともに磁気特性が少しずつ向上する傾向が認められた。

【0039】

La および Co で複合置換してなる本発明のフェライト磁石は、 $x=0.1\sim 0.2$ の組成でかつ他の製造条件を厳選すれば、 20°C において $B_r=4400\sim 4500\text{G}$ 、 $iH_c=4400\sim 4500\text{Oe}$ 、 $(H_k/iH_c)=95\sim 96\%$ である高保磁力型の高性能フェライト磁石を実現することができる。

さらに、前記本発明磁石に例えば数wt%以下の Al_2O_3 および/または Cr_2O_3 を追添加すれば、 20°C において $B_r=4200\sim 4300\text{G}$ 、 $iH_c=4800\sim 5200\text{Oe}$ の非常に保磁力の高い高性能フェライト磁石を実現することが可能である。

前記高性能フェライト磁石は従来品と同等以上の B_r を保持しつつ従来品よりも高い iH_c を有することから、ABS用やスタータ用モーターなどへの応用が期待される。

【0040】

La と Co と Zn で複合置換してなる本発明のフェライト磁石は、製造条件を厳選すれば、 20°C において $B_r=4400\sim 4600\text{G}$ 、 $iH_c=3300\sim 3800\text{Oe}$ 、 $(H_k/iH_c)=95\sim 97\%$ である高 B_r 型の高性能フェライト磁石を実現することができる。

前記高性能品は従来品と同等以上の iH_c を保持しつつかつ従来品よりも高い B_r を有することから空調機（エアコン）用やコンプレッサー用モーターなどへの応用が期待される。

【0041】

上記実施例では Sr フェライトに対する置換系を記載したが、 Ba フェライトまたは Sr と Ba との混合フェライトに対する置換系でも本発明を構成することができる。

【0042】

上記実施例では R 元素が La 、 M 元素が Co の場合を記載したが、 R が Nd 、

Ce、Prのうちの1種または2種以上であり、MがMnである複合置換系でも、本発明を構成することができる。

【0043】

上記実施例において、Fe元素の化合物の添加時期を微粉碎時に限定したが、本発明ではフェライト化反応を終えた仮焼粉の状態から、成形に供される微粉碎スラリーの状態までの任意の時期において、Fe元素の化合物を添加できることは勿論である。Fe元素の化合物の添加時期を微粉碎工程以外とする場合は攪拌混合等の均一混合手段を併用することが好ましい。また、M元素の化合物、さらにはZn化合物を追添加する場合も、フェライト化反応を終えた仮焼粉の状態から、成形に供される微粉碎スラリーの状態までの任意の時期において、追添加できることは勿論である。

【0044】

【発明の効果】

以上に記述の如く、本発明によれば、後添加方式を用いることで量産が容易になり、かつ従来に比べて高いBrと高い(Hk/iHc)または高いBrと高いiHcと高い(Hk/iHc)とを有し、かつ実質的にマグネトプランバイト型結晶構造の高性能フェライト磁石およびその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に係るフェライト磁石のFe₃O₄添加量と磁気特性の相関の一例を示す図である。

【図2】

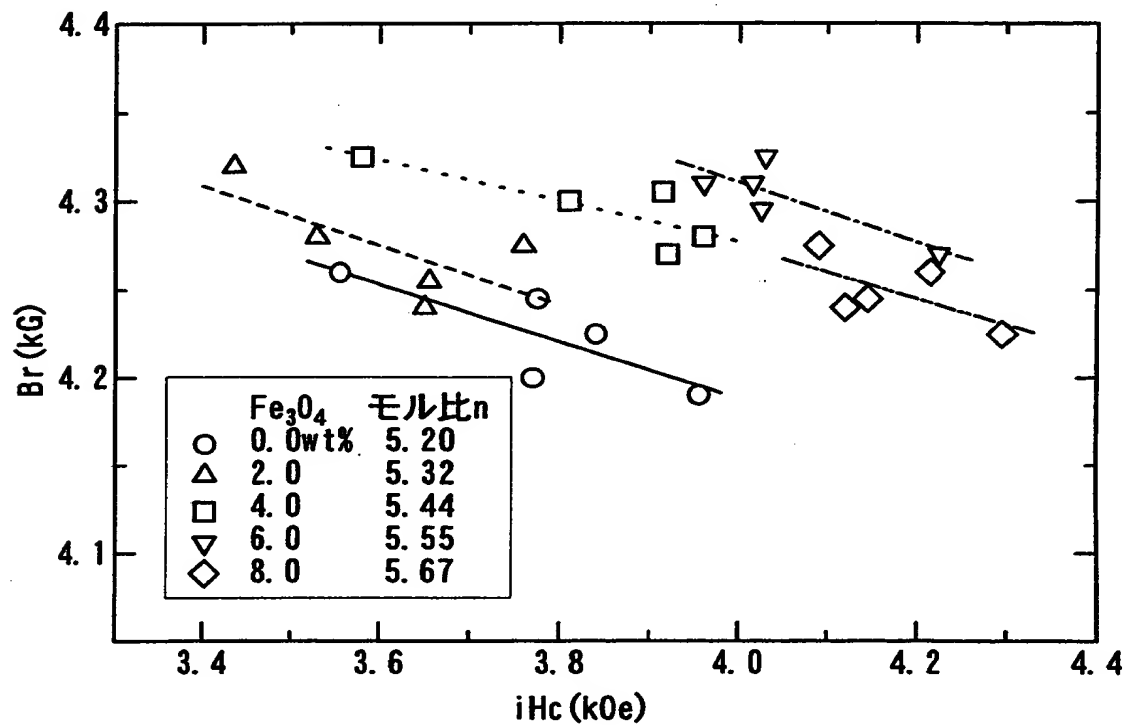
本発明に係るフェライト磁石のFe₃O₄添加量と磁気特性の相関の他の例および本発明に係るFe₂O₃添加量と磁気特性の相関の一例を示す図である。

【図3】

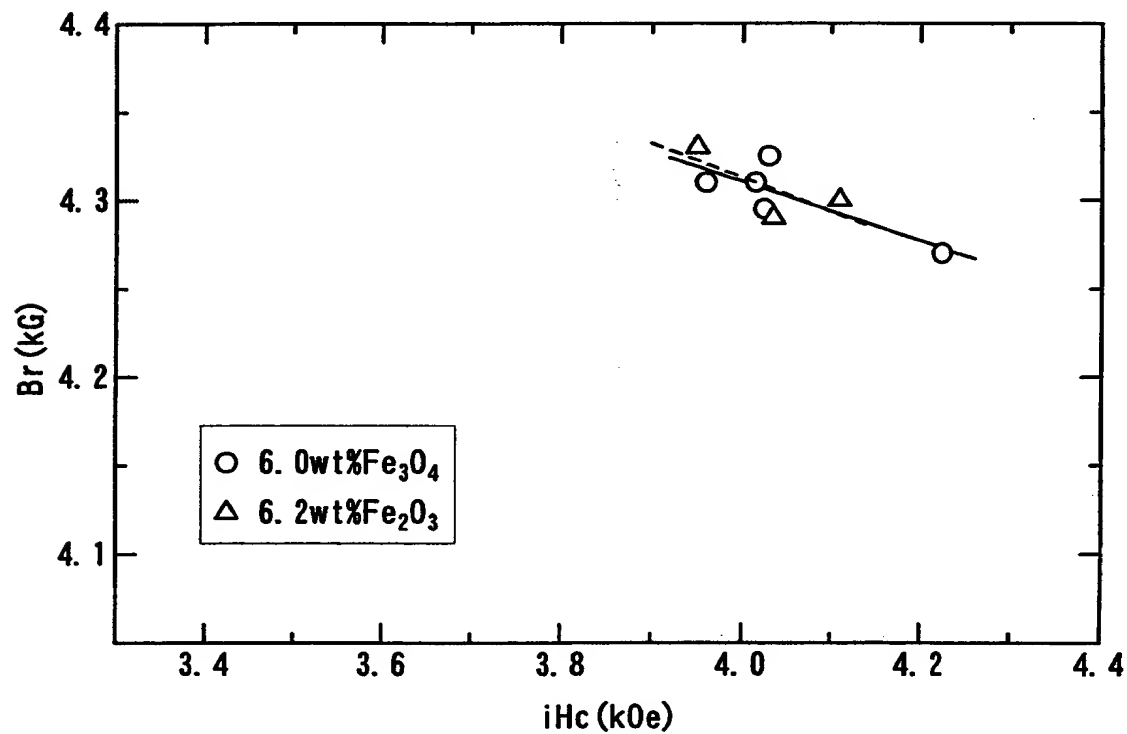
本発明に係るフェライト磁石のFe₃O₄添加量と磁気特性の相関のさらに他の例を示す図である。

【書類名】 図面

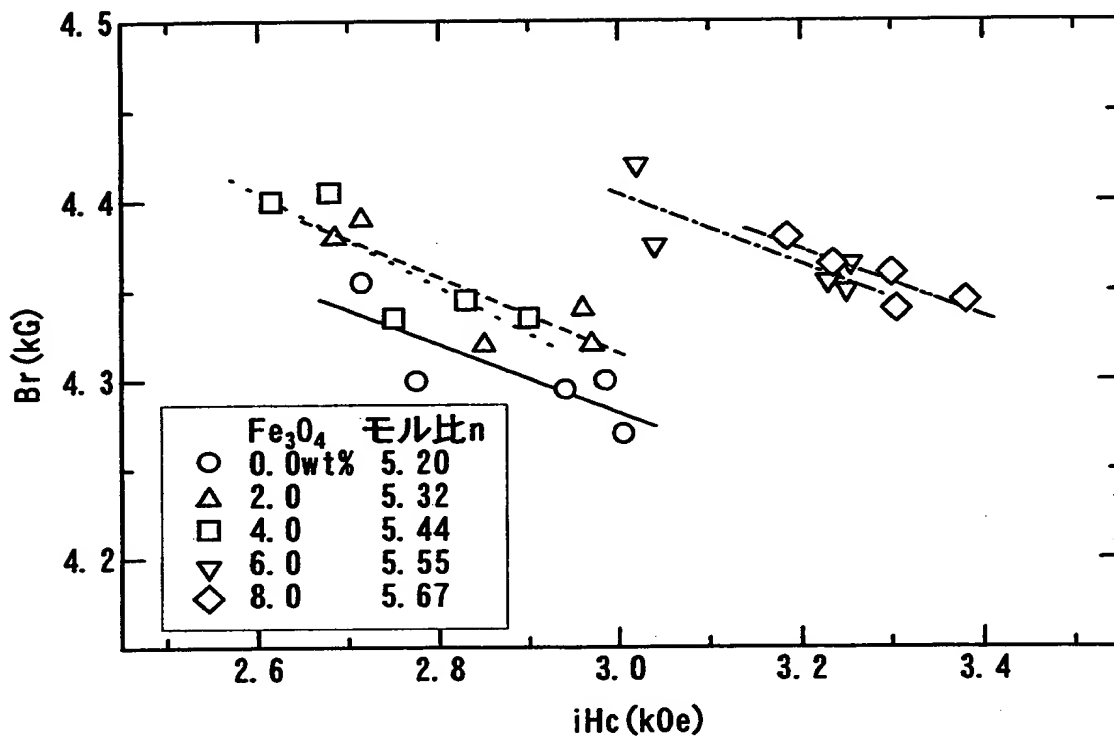
【図 1】



【図 2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 後添加方式を用いて形成された、従来より高い B_r と高い角形または従来より高い B_r と高い iH_c と高い角形とを有し、実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有する高性能フェライト磁石およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 $(A_{1-x}R_x)O \cdot n[(Fe_{1-y}M_y)_2O_3]$ (原子比率) (AはSrおよび/またはBa、RはLa、Ce、Nd、Prのうちの1種または2種以上、MはCoおよび/またはMn)、 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 、

$[x/(2.6n)] \leq y \leq [x/(1.6n)]$ 、 $5 \leq n \leq 6$ で表される基本組成を有し、実質的にマグネトプランバイト型結晶構造を有するフェライト磁石の製造方法において、微粉碎工程でR元素の化合物とM元素の化合物とFe元素の化合物とを添加することを特徴とするフェライト磁石の製造方法。

【選択図】 図1

【書類名】
【訂正書類】

職権訂正データ
特許願

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成10年11月24日

【特許出願人】

申請人

【識別番号】

000005083

【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

【氏名又は名称】

日立金属株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005083]

1. 変更年月日 1990年 8月10日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

氏 名 日立金属株式会社

